PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts RPFI200021	Recherchenber	g über die Übermittlung des internationalen richts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit hstehender Punkt 5		
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)		
PCT/EP 01/07497	(Tag/Monat/Jahr) 29/06/2001	15/09/2000		
Anmelder				
WELLA AKTIENGESELLSCHAFT				
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int	de von der Internationalen Recherchenbei ternationalen Büro übermittelt.	hörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß		
Dieser internationale Recherchenbericht umfa X Darüber hinaus liegt ihm jev		er. nannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.		
Grundlage des Berichts				
 a. Hinsichtlich der Sprache ist die inte durchgeführt worden, in der sie eing 	rnationale Recherche auf der Grundlage gereicht wurde, sofern unter diesem Punk	der internationalen Anmeldung in der Sprache It nichts anderes angegeben ist.		
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))	ie ist auf der Grundlage einer bei der Beh durchgeführt worden.	örde eingereichten Übersetzung der internationalen		
b. Hinsichtlich der in der internationale	en Anmeldung offenbarten Nucleotid- un Sequenzprotokolls durchgeführt worden, d	nd/oder Aminosäuresequenz ist die internationale		
	eldung in Schriflicher Form enthalten ist.			
zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.				
bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.				
bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.				
Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.				
Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.				
2. Bestimmte Ansprüche hal	ben sich als nicht recherchierbar erwie	esen (siehe Feld I).		
3. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).				
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfin	ndung			
wird der vom Anmelder eing	gereichte Wortlaut genehmigt.			
wurde der Wortlaut von der	Behörde wie folgt festgesetzt:			
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung				
wurde der Wortlaut nach Re	e innerhalb eines Monats nach dem Datu	n Fassung von der Behörde festgesetzt. Der m der Absendung dieses internationalen		
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen	ist mit der Zusammenfassung zu veröffen			
wie vom Anmelder vorgesch	hlagen	X keine der Abb.		
weil der Anmelder selbst ke	eine Abbildung vorgeschlagen hat.			
weil diese Abbildung die Er	findung besser kennzeichnet.			

THIS PAGE BLANK (USPIL.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssy: tem und Klassifikationssymbole) IPK - 7 - A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu

Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 055 110 A (M. LIM ET AL.) 8. Oktober 1991 (1991-10-08) Ansprüche 1-13	1
A	US 4 620 850 A (H. BACHMANN ET AL.) 4. November 1986 (1986-11-04) Spalte 1, Zeile 65 -Spalte 2, Zeile 36; Ansprüche 1-3	1
A	DD 228 900 A (M. LÜTHER UNIVERSITÄT) 23. Oktober 1985 (1985-10-23) Anspruch 1	1,4,5
A	DE 277 678 C (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 4; Anspruch 1/	1,4

 A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 	 *IT Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Ahmeidedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
	I I

Siehe Anhang Patentfamilie

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. De zember 2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Fax: (+31-70) 340-3016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/12/2001

Bevollmächtigter Bediensteter

Willekens, G

1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/07497

(ategorie°	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	WO 01 47485 A (HENKEL) 5. Juli 2001 (2001-07-05) Ansprüche 1-13	1

1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

formation on patent family members

International Application No PCT/EP 01/07497

	Patent document cited in search report		Publication . date	,	Patent family member(s)	Publication date
-	US 5055110		08-10-1991	AT	151759 T	15-05-1997
				ΑU	648528 B2	28-04-1994
				AU	6902191 A	13-06-1991
				BR	9007862 A	15-09-1992
				CA	2011642 A1	22-05-1991
				CA	2070130 A1	02-12-1993
				DE	69030511 D1	22-05-1997
1				DE	69030511 T2	02-01-1998
				EP	0592396 A1	20-04-1994
				ES	2101738 T3	16-07-1997
				FI	922324 A	21-05-1992
ı				HU	63397 A2	30-08-1993
				ΙE	904218 A1	22-05-1991
1				JP	5503091 T	27-05-1993
				NO	922024 A	17-07-1992
				PL	287880 A1	24-08 - 1992
				WO	9107394 A1	30-05-1991
				US	5118323 A	02-06-1992
				ZA	9009310 A	31-07-1991
	US 4620850	Α	04-11-1986	DE	2939304 A1	16-04-1981
				BR	8008827 A	30-06-1981
				DE	3063690 D1	14-07-1983
				WO	8100811 A1	02-04-1981
				EP	0026474 A1	08-04-1981
				JP	56501244 T	03-09-1981
	DD 228900	Α	23-10-1985	DD	228900 A1	23-10-1985
	DE 277678	С		NONE		
	WO 0147485	A	05-07-2001	DE	19962880 A1	28-06-2001
				AU	2011401 A	09-07-2001
				WO	0147485 A1	05-07-2001
1						

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



- 1 (BB) 1 (BB)

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 21. März 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/22094 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/07497

A61K 7/13

(22) Internationales Anmeldedatum:

29. Juni 2001 (29.06.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 45 599.9 15. Se

15. September 2000 (15.09.2000)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): -WELLA-AKTIENGESELLSCHAFT_[DE/DE]; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PASQUIER, Cécile [CH/CH]; Impasse des Primevères 1, CH-1723 Marly (CH). CHARRIÈRE, Véronique [CH/CH]; La Motta 119, CH-1791 Courtaman (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Überstorf (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGE-SELLSCHAFT; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF 4-NITRO-2,1,3-BENZOXADIAZOL DERIVATIVES AS DYES IN COLOURING AGENTS FOR KERATIN FIBRES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON 4-NITRO-2,1,3-BENZOXADIAZOL-DERIVATEN ALS FARBSTOFF IN FÄRBE-MITTELN FÜR KERATINFASERN

(57) Abstract: The invention relates to the use of 4-nitro-benzo-2,1,3-oxadiazol derivatives of general formula (I) as dyes in colouring agents for keratin fibres, for example, wool, silk, fur or hair and particularly human hair. In formula (I) X represents oxygen, sulphur or NR^a, R^a represents hydrogen, an (C_1-C_4) alkyl group, a monohydroxy (C_1-C_4) alkyl group, a polyhydroxy (C_2-C_4) alkyl group, a mono (C_1-C_4) alkyl group, a latentical or different and represent independently from each other hydrogen, a halogen atom, an (C_1-C_4) alkyl group, an (C_1-C_4) alkyl group substituted by a halogen atom, an (C_1-C_4) alkoxy group, a nitro group or a NR^bR^c group, wherein the radicals R^b and R^c can be identical or different and represent independently from each other hydrogen, a (C_1-C_4) alkyl group, an optionally substituted aromatic carbocycle or an (C_1-C_4) alkane carbonyl group, or R^b and R^c together with the nitrogen atom form a heterocyclic (C_3-C_6) group; Q represents hydrogen, an aliphatic group, an aromatic isocyclic group or an aromatic heterocyclic group.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von 4-Nitro-benzo-2,1,3-oxadiazol-Derivaten der allgemeinen Formel (I) als Farbstoff in Färbemitteln für Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Seide, Pelzen oder haaren, und insbesondere menschlichen Haaren, wobei in Formel (I) gilt: X ist gleich Sauerstoff, Schwefel oder NR^a, mit R^a gleich Wasserstoff, einer (C₁-C₄)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C₁-C₄)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C₂-C₄)-alkylgruppe, einer Mono(C₁-C₄)-alkylgruppe; R1 und R2 können gleich oder verschieden sein und stellen unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C₁-C₄)-Alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe oder eine NR^bR^c-Gruppe dar, wobei die Reste R^b und R^c gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus oder eine (C₁-C₆)-Alkancarbonylgruppe darstellen, oder R^b und R^c gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen heterozyklischen (C₃-C₆)-Rest bilden; Q ist gleich Wasserstoff, einem aliphatischen Rest, einem aromatischen isozyklischen Rest oder einem aromatischen heterozyklischen Rest.

WO 02/22094 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1

Beschreibung

Verwendung von 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivaten als Farbstoff in Färbemitteln für Keratinfasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, welche 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate als Farbstoff enthalten.

Für die farbverändernde Behandlung keratinhaltiger Fasern, zum Beispiel menschlicher Haare, Wolle oder Pelzen, werden in der Regel zwei Färbeverfahren angewendet. Im ersten Verfahren wird die Färbung mit sogenannten oxidativen oder permanenten Färbemitteln unter Verwendung einer Mischung aus verschiedenen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und eines Oxidationsmittels erzeugt. Bei Bedarf können zur Abrundung des Färbeergebnisses oder zur Erzeugung von besonderen Farbeffekten sogenannte direktziehende Farbstoffe zugesetzt werden. Das zweite Verfahren bedient sich ausschliesslich direktziehender Farbstoffe, die in einer geeigneten Trägermasse auf die Fasern aufgebracht werden. Dieses Verfahren ist einfach anzuwenden, ausgesprochen mild und zeichnet sich durch eine geringe Schädigung der Keratinfaser aus. An die hierbei verwendeten direktziehenden Farbstoffe werden eine Vielzahl von Anforderungen gestellt. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen, was unter anderem auch eine ausreichende Wasserlöslichkeit voraussetzt. Außerdem wird für die erzielten Färbungen eine gute Lichtechtheit, Säureechtheit und Reibechtheit gefordert.

Für ein direktziehendes Färbemittel für Keratinfasern wird in der Regel eine-Kombination-von-verschiedenen-nicht-oxidativen Farbstoffenbenötigt. Da die Auswahl an in Färbemitteln für Keratinfasern einsetzbaren roten und blauen Farbstoffen beschränkt ist, besteht weiterhin ein Bedarf an derartigen Farbstoffen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivaten der allgemeinen Formel (I) als Farbstoff in Färbemitteln für Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Seide, Pelzen oder Haaren, und insbesondere menschlichen Haaren,

$$R1$$
 $R2$
 N
 Q
 X
 (I)

wobei in Formel (I) gilt:

X ist gleich Sauerstoff, Schwefel oder NR^a, mit R^a gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe, einer Mono(C1-C4)alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe;

R1 und R2 können gleich oder verschieden sein und stellen unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C1-C4)-Alkylgruppe, eine (C1-C4)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe oder eine NR^bR^c-Gruppe dar, wobei die Reste R^b und R^c gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, einen gegebenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus oder

3

eine (C₁-C₄)-Alkancarbonylgruppe darstellen, oder R^b und R^c gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen heterozyklischen (C₃-C₆)- Rest (beispielsweise eine Imidazolidino-, Piperidino-, Pyrrolidino-, Pyrazolidino-, Piperazino- oder Morpholino-Gruppe) bilden;

Q ist gleich Wasserstoff, einem aliphatischen Rest, einem aromatischen isozyklischen Rest oder einem aromatischen heterozyklischen Rest, vorzugsweise einem aromatischen monozyklischen bis tetrazyklischen Rest, insbesondere einem aromatischen monozyklischen oder bizyklischen Rest ist.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen Q die folgende Bedeutung hat: Methyl, Ethyl, Phenyl, Biphenyl, C_6H_4R3 , C_6H_3R3R4 oder $C_6H_2R3R4R5$,

wobei R3, R4 und R5 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich F, CI, Br, J, CN, NO₂, CF₃, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Monohydroxy-(C₁-C₄)-alkyl, Polyhydroxy-(C₂-C₄)-alkyl, Mono(C1-C4)alkoxy-(C1-C4)alkyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, Hydroxy, NR^dR^e, CHO, COR^f, COOH, COOR^g, CONHR^h oder NHCORⁱ sind, mit R^d und R^e unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe oder einem gegebenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus, und R^f, R^g, R^h, und Rⁱ unabhängig voneinander gleich einer (C₁-C₄)-Alkylgruppe oder einem gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus.

Unter den vorgenannten Verbindungen der Formel (I) sind solche besonders bevorzugt, bei denen gilt: X ist gleich Sauerstoff oder NR^a, mit

4

R^a gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe oder einer Mono-(C1-C4)-alkylgruppe;

R1= R2 = Wasserstoff; Q ist gleich Methyl, Ethyl, Phenyl, Biphenyl, C₆H₄R3, C₆H₃R3R4 oder C₆H₂R3R4R5, wobei R3, R4 und R5 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich F, Cl, Br, J, CN, NO₂, CF₃, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Monohydroxy-(C₁-C₄)-alkyl, Polyhydroxy-(C₂-C₄)-alkyl, Mono(C1-C4)alkoxy-(C1-C4)alkyl, (C₁-C₄)Alkylthio, Hydroxy, NR^dR^e, CHO, COR^f, COOH, COOR^g, CONHR^h oder NHCORⁱ sind, mit R^d und R^e unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe oder einem gegebenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus, und R^f, R^g, R^h, und Rⁱ unabhängig voneinander gleich einer (C₁-C₄)-Alkylgruppe oder einem gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus.

Als geeignete 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate der Formel (I) können beispielsweise genannt werden:

4-Amino-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-N,N-Dimethylamino-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-methoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-ethoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-phenoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-(4'-nitro-phenoxy)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-(2',4',6'-trimethyl-phenoxy)-2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-phenylamino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(1-Naphthalenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-chloro-phenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-(4'-nitrophenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-(4'-nitrophenyl) amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-(3'-nitrophenyl)-amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(2',4'-Dinitrophenyl)amino)-7-nitro -

2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]benzonitrile; 4-(N-(4'-Methylphenyl)-amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(2'-Methylphenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methoxyphenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-3-chloro-5-nitro-phenol; 3-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4yl)amino]-phenol; 2-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol; N,N-Dimethyl-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4- diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3benzoxadiazol-4-yl)-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(1'-hydroxy-ethyl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-methoxymethyl)-1,4-diaminobenzol; N,N-Di(2'-hydroxyethyl)-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-nitro-1,4diaminobenzol; 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-benzosäuremethylester: 4-Nitro-7-(phenyl-thio)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(4'-Chlorophenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(3'-Chlorophenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(4'-Bromophenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(4'-Methyl-phenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(3'-Methoxyphenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-[(4'-nitrophenyl)thio]-2,1,3-benzoxa-diazol; 2-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)thio]benzosäure; 5,7-Dinitro-N-phenyl-4-amino-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-[(1,1'-Biphenyl)-4-yl]amino)-5,7-dinitro -2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Chlorophenyl)amino)-5,7-dinitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Bromophenyl)amino)-5,7-dinitro-2,1,3-benz-oxadiazol; 4-(N-(3'-Bromophenyl)amino)-5,7-dinitro -2,1,3-benzoxadiazol; 5,7-Dinitro-4-(N-(4'-nitrophenyl)amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 5,7-Dinitro-4-(N-(3'-nitrophenyl)amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methoxyphenyl)amino)-5,7-dinitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methylphenyl)amino)-5,7-

6

dinitro -2,1,3-benzoxadiazol; N'-(5,7-Dinitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-N,N-dimethyl-1,4-diaminobenzol; 3-[(5,7-Dinitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-amino]-phenol;-4-(N-Methyl,N-phenyl-amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-oder 4-(N-Ethyl,N-phenyl-amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(2'-hydroxyethyl)-N-[4-di(2'-hydroxyethyl)-2-nitro-phenyl-amino]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol.

Unter den vorgenannten Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden Verbindungen besonders bevorzugt:

4-Nitro-7-methoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-ethoxy-2,1,3benzoxadiazol; 4-Nitro-7-phenoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(Nphenyl-amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methylphenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methoxyphenyl)amino)-7-nitro -2,1,3benzoxadiazol; 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 3-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 2-[(7-nitro-2,1,3benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4yl)amino]-3-chloro-5-nitro-phenol; N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4diaminobenzol; N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(1'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(methoxymethyl)-1,4-diaminobenzol; N,N-Dimethyl-N'-(7-nitro-2,1,3benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol, N,N-Di(2'-hydroxyethyl)-N'-(7nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-nitro-1,4-diaminobenzol; 4-(N-(2'-hydroxyethyl),N-[4-di(2'-hydroxyethyl)-2-nitro-phenyl-amino]-7nitro-2,1,3-benzoxadiazol.

Die Verwendung der 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate der Formel (I) erfolgt in der Regel in Form eines üblichen Färbemittels, wobei die

7

Einsatzmenge der Verbindung der Formel (I) vorzugsweise etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,1 bis 8 Gewichtsprozent, beträgt.

Das Färbemittel kann je nach gewünschtem Farbton neben den Farbstoffen der Formel (I) gegebenenfalls zusätzlich noch weitere bekannte direktfärbende Farbstoffe aus der Gruppe der anionischen oder kationischen Farbstoffe, der Nitrofarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Anthrachinonfarbstoffe, der Triphenylmethanfarbstoffe oder der Dispersionsfarbstoffe enthalten, wobei diese Farbstoffe einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt-werden-können.

Die vorstehend genannten direktziehenden Farbstoffe können in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 4 Gewichtsprozent enthalten sein, wobei der Gesamtgehalt an Farbstoffen in dem erfindungsgemässen Färbemittel vorzugsweise etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Das Färbemittel kann weiterhin alle für derartige Zubereitungen bekannten und üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfümöle, Komplexbildner, Wachse, Konservierungsstoffe, Verdicker, Alginate, Guar Gum, haarpflegende Substanzen, wie zum Beispiel kationische Polymere oder Lanolinderivate, oder anionische, nichtionische, amphotere oder kationische oberflächenaktive Substanzen enthalten. Vorzugsweise werden amphotere oder nicht-ionische oberflächenaktive Substanzen, beispielsweise Betaintenside, Propionate und Glycinate, wie zum Beispiel Cocoamphoglycinate oder Cocoamphodiglycinate, ethoxylierte Tenside mit 1 bis 1000 Ethylenoxid-Einheiten, vorzugsweise mit 1 bis 300 Ethylenoxid-Einheiten,

8

wie zum Beispiel Glyceridalkoxylate, beispielsweise mit 25 Ethylenoxid-Einheiten ethoxyliertes Rizinusöl, Polyglykolamide, ethoxylierte Alkoholeund-ethoxylierte-Fettalkohole-(Fettalkoholalkoxylate) und ethoxylierte Fettsäurezuckerester, insbesondere ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, eingesetzt. Die vorgenannten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die oberflächenaktiven Substanzen in einer Konzentration von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, und die Pflegestoffe in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Das Färbemittel kann neben Wasser auch organische Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische oder aromatische Alkohole, wie zum Beispiel Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, 1-Methoxypropan-2-ol, 1-Ethoxypropan-2-ol, Diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Benzylalkohol, Benzyloxyethanol, Phenylethylalkohol, Phenoxyethanol, Zimtalkohol und Glykolether, insbesondere Ethanol, Isopropanol oder Benzylalkohol, enthalten, wobei der Wassergehalt in der Regel etwa 25 bis 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 30 bis 85 Gewichtsprozent, beträgt, während der Gehalt an dem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch bei etwa 5 bis 30 Gewichtsprozent liegt.

Das Färbemittel kann, insbesondere wenn es ein Haarfärbemittel ist, in Form einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels, einer Emulsion oder eines Aerosolschaumes vorliegen, wobei das Haarfärbemittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparates als auch in Form eines Mehrkomponentenpräparates, beispielsweise in Form eines Zweikomponentenpräparates, bei dem das Farbstoffderivat der

9

Formel (I) getrennt von den übrigen Bestandteilen abgepackt wird und die Herstellung des gebrauchsfertigen Haarfärbemittels erst unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der beiden Komponenten erfolgt, konfektioniert sein kann.

Das Färbemittel weist einen pH-Wert von etwa 3 bis 10, vorzugsweise etwa 4 bis 10, auf. Zur Einstellung des pH-Wertes sind sowohl organische als auch anorganische Säuren oder Basen geeignet.

Als geeignete Säuren sind insbesondere die folgenden Säuren zu nennen: α-Hydroxycarbonsäuren, wie zum-Beispiel-Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure; Ascorbinsäure; Gluconsäurelacton; Essigsäure; Salzsäure oder Phosphorsäure, sowie Mischungen dieser Säuren.

Als geeignete Basen sind insbesonders Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumphosphat, Borax (Na₂B₄O₇ x 10H₂O), Dinatriumhydrogenphosphat, Alkanolamine, beispielsweise Monoethanolamin oder Triethanolamin, Ammoniak, Aminomethylpropanol und Natriumhydroxid zu nennen.

Die Anwendung des Färbemittels erfolgt in der Regel indem man eine für die Haarfärbung ausreichende Menge, je nach Haarlänge etwa 30 bis 120 Gramm, des Haarfärbemittels auf das Haar aufträgt, das Haarfärbemittel bei etwa 15 bis 45 Grad Celsius etwa 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten, einwirken läßt, das Haar anschliessend gründlich mit Wasser ausspült, gegebenenfalls mit einem Shampoo wäscht und abschliessend trocknet.

10

Das vorstehend beschriebene Färbemittel kann weiterhin für kosmetische Mittel-übliche-natürliche-oder-synthetische-Polymere-beziehungsweise modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs enthalten, wodurch gleichzeitig mit der Färbung eine Festigung der Haare erreicht wird. Solche Mittel werden im allgemeinen als Tönungsfestiger oder Farbfestiger bezeichnet.

Von den für diesen Zweck in der Kosmetik bekannten synthetischen Polymeren seien beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Polyacrylverbindungen wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, basische Polymerisate von Estern der Polyacrylsäure, Polymethylacrylsäure und Aminoalkoholen beispielsweise deren Salze oder Quaternisierungsprodukte, Polyacrylnitril, Polyvinylacetate sowie Copolymerisate aus derartigen Verbindungen, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat, erwähnt; während als natürliche Polymere oder modifizierte natürliche Polymere beispielsweise Chitosan (deacetyliertes Chitin) oder Chitosanderivate, eingesetzt werden können.

Die vorgenannten Polymere können in dem Färbemittel in den für solche Mittel üblichen Mengen, insbesondere in einer Menge von etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten. Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Tönungsfestigers oder Farbfestigers beträgt vorzugsweise etwa 6 bis 9.

Die Anwendung des Färbemittels mit zusätzlicher Festigung erfolgt in bekannter und üblicher Weise durch Befeuchten des Haares mit dem Festiger, Festlegen (Einlegen) des Haares zur Frisur und anschließende Trocknung. Die die 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) enthaltenden Färbemittel ermöglichen eine hervorragende, gleichmäßige, intensive und gegen Shamponieren, Licht und Schweiß äußerst dauerhafte Färbung von Keratinfasern (insbesondere menschlichen Haaren) unter schonenden und hautverträglichen Bedingungen.

Aufgrund ihrer guten Stabilität gegenüber Oxidationsmitteln können die 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) auch in Oxidationsfärbemitteln auf der Basis von Oxidationsfarbstoffvortsufen verwendet werden. Ebenfalls ist es möglich, die 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) in sogenannten aufhellenden Tönungen zu verwenden, bei denen -zwecks Aufhellung der zu färbenden Haare oder zur Glanzverbesserung- die direktziehenden Farbstoffe in Kombination mit einem Oxidationsmittel eingesetzt werden.

Die 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) können durch Substitution von 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazolen der Formel (II) (wobei Y gleich Halogen oder OCH₃ oder OCH₂CH₃ ist und R1 und R2 die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben) mit Aminen, Alkoholen, Phenolen, Thioalkoholen oder Thiophenolen hergestellt werden.

Allgemeine Herstellungsmethoden werden in der Literatur, beispielsweise der DD-PS 227 704; Journal für praktische Chemie 327 (3), Seiten 487-504-(1985); Analytical-Chemistry-1982-(54), Seiten-939-942; Journal-of-the Chemical Society (B) 1968, Seiten 334-338 oder Canadian Journal of Chemistry, Vol. 75 (1997), Seiten 1240-1247 beschrieben.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne diesen hierauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1: Synthese von 7-Nitro-4-(N-phenyl-amino)-2,1,3-benzoxadiazol

4 g (20 mmol) 4-Chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol (NBD-Cl) werden in 100 ml Ethanol suspendiert. Dazu gibt man 1,7 g (20 mmol) Natrium-hydrogencarbonat. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur (20-25 °C) tropfenweise mit 1,9 g (20 mmol) Anilin versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch noch eine weitere Stunde bei 50 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung auf 600 ml Wasser/Eis gegossen. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 93% der Theorie.

Schmelzpunkt: 152-153 °C

ESI-Massenspektrum: M⁺-1: 255 (100% rel. Intensität)

¹ H-NMR (DMSO): 11,06 (s, 1 H, NH); 8,55 (d, J= 9Hz, 1 H, H-C(6));

7,56-7,48 (m, 4H); 7,3-7,32 (m, 1 H); 6,73 (d, J= 9Hz, 1 H, H-C(5)).

13

UV-Vis Spektrum (Et0H): λ_{max} = 472 nm (23410)

Elementaranalyse:

 $C_{12}H_8N_4O_3$ (256,22)

%C %H %N ber.: 56,25 3,15 21,87 qef.: 56,50 3,13 22,18

Beispiel 2: Synthese von N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol

2 g (10 mmol) 4-Chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol (NBD-Cl) werden in 30 ml Ethanol suspendiert. Dazu gibt man 0,84 g (10 mmol) Natrium-hydrogencarbonat. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur (20-25 °C) tropfenweise mit 1,1 g (10 mmol) 1,4-Diaminobenzol versetzt und anschließend etwa 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung auf 250 ml Wasser/Eis gegossen, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 94% der Theorie.

Schmelzpunkt:

205 - 207 °C

ESI-Massenspektrum: M⁺-1: 270 (100% rel. Intensität)

1H-NMR (DMSO): 10,94 (s, 1 H, NH); 8,49 (d, J= 9Hz, 1 H, H-C(6));

7,15-7,1 0 (m, 2H); 6,70-6.65 (m, 2H); 6,50 (d, J= 9Hz, 1 H, H-C(5));

5,46 (br s, 2H, NH2).

UV-Vis Spektrum (EtOH): λ_{max} = 488nm (17120)

Elementaranalyse:

 $C_{12}H_9N_5O_3$ (271,24)

%C %H %N ber.: 53,14 3,34 25,82 gef.: 52,74 3,29 25,82 14

Beispiel 3: Synthese von N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol

1 g (5 mmol) 4-Chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol (NBD-Cl) werden in 25 ml Ethanol suspendiert. Dazu gibt man 1,3 g (15 mmol) Natriumhydrogencarbonat. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur (20-25 °C) tropfenweise mit 2 g (5 mmol) 1,4-Diamino-2-(2'-hydroxyethyl)-benzolsulfat versetzt und dann etwa 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung auf 300 ml Wasser/Eis gegossen, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 82% der Theorie.

Schmelzpunkt:

200 - 202 °C

ESI-Massenspektrum: M⁺-1: 314 (100% rel. Intensität)

¹H-NMR (DMSO): 10,94 (s, 1 H, NH); 8,47 (d, J= 9Hz, 1 H, H-C(6));

7,07-7,01 (m, 2H); 6,73 (d, J=8,5, 1 H); 6,52 (d, J= 9Hz, 1 H, H-C(5));

5,33 (br s, 2H, NH2); 4,69 (br s, 1 H, OH); 3,64 (t, J=6,6Hz, 2H, CH_2OH);

2,64 (t, J=6,6Hz, 2H, CH₂).

<u>UV-Vis Spektrum (EtOH):</u> λ_{max} = 490 nm (18125)

Elementaranalyse: C₁₄H₁₃N₅O₄ (315,29)

%C %H %N ber.: 53,33 4,16 22,21 gef.: 53,00 4,12 22,12 15

Beispiel 4: Synthese von 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]phenol

4 g (20 mmol) 4-Chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol (NBD-Cl) werden in 100 ml Ethanol suspendiert. Dazu gibt man 1,7 g (20 mmol) Natrium-hydrogencarbonat. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur (20-25 °C) tropfenweise mit 2,2 g (20 mmol) 4-Aminophenol versetzt und dann etwa 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung auf 500 ml Wasser/Eis gegossen, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie.

Schmelzpunkt:

215 - 216 °C

ESI-Massenspektrum: M⁺-1: 271 (100% rel. Intensität)

1 H-NMR (DMSO): 10,96 (s, 1 H, NH); 9,76 (s, 1 H, OH); 8,51 (d, J= 9Hz, 1 H, H-C(6)); 7,31-7,26 (m, 2H); 6,92-6,87 (m, 2H); 6,51 (d, J= 9Hz, 1 H, H-C(5)).

UV-Vis Spektrum (EtOH): $\lambda_{max} = 482 \text{ nm}$ (14160)

Elementaranalyse:

 $C_{12}H_8N_4O_4$ (272,22)

%C %H %N ber.: 52,95 2,96 20,58 gef.: 52,51 2,81 20,49

Beispiel 5: Synthese von 4-Nitro-7-phenoxy-2,1,3-benzoxadiazol 1 g (5 mmol) 4-Chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol (NBD-Cl) werden in 20 ml Ethanol suspendiert. Dazu gibt man 0,2 g (5 mmol) Natriumhydroxid. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur (20-25 °C) tropfenweise mit 0,47 g (5 mmol) phenol versetzt. Nach 24-stündigem Rühren bei

Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 200 ml Wasser/Eis gegossen und die erhaltene Mischung mit Ethylacetat mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und nach Filtration eingeengt. Das erhaltene Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 38% der Theorie.

Schmelzpunkt:

114 - 116 °C

ESI-Massenspektrum: M⁺+Na: 280 (100% rel. Intensität)

¹H-NMR (DMSO): 8,67 (d, J= 9Hz, 1 H, H-C(6)); 7,66-7,59 (m, 2H);

7,48-7,42 (m, 2H); 6,70 (d, J= 9Hz, 1 H, H-C(5)).

UV-Vis Spektrum (EtOH): λ_{max} = 370 nm (11100)

Elementaranalyse:

 $C_{12}H_7N_3O_4$ (257,20)

	%C	%Н	%N
ber.:	56,04	2,74	16,34
gef.:	55,70	2,84	16,24

Beispiel 6: Synthese von 4-Nitro-7-methoxy-2,1,3-benzoxadiazol

2 g (10 mmol) 4-Chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol (NBD-Cl) werden in 20 ml wasserfrei Methanol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird auf 5°C gekühlt und tropfenweise bei dieser Temperatur mit 0,63g (11mmol) Natriummethylat versetzt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 20-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 45% der Theorie.

Schmelzpunkt:

116 - 118 °C

ESI-Massenspektrum: M⁺+Na: 218 (100% rel. Intensität)

17

¹H-NMR (DMSO): 8,77 (d, J= 8.4Hz, 1 H, H-C(6)); 7,08 (d, J= 8,4Hz, 1 H, H-C(5)), 4,22 (s, 3H, CH3).

UV-Vis Spektrum (EtOH): λ_{max} = 370 nm (11200)

Elementaranalyse:

 $C_7H_5N_3O_4$ (195,13)

%C %H %N ber.: 43,09 2,58 21,53 gef.: 43,08 2,48 21,32

Beispiele 7 bis 12: Haarfärbemittel in Lösung

2,5 mmol	Farbstoff der Formel (I) gemäß Tabelle 1
5,0 g	Ethanol
4,0 g	Decylpolyglucosid (wässrige Lösung; Plantaren® 2000
	der Firma Cognis, Deutschland)
0,2 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird durch Zugabe von Ammoniak oder Zitronensäure auf einen pH-Wert von 10 (Beispiele 7 bis 10) bzw. 7,5 (Beispiel 11 bis 12) eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf gebleichte Haare aufgetragen wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült und getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Be	eispiel Nr./Farbstoff der Formel (I)	Färbung	L*a*b*-
			Farbmeßwerte
7	7-Nitro-4-(N-phenyl-amino)-2,1,3-	leuchtend	L= +59,72
	benzoxadiazol (gemäß Beispiel 1)	orange	a= +42,22
			b= +66,23
8	N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-	violett	L= +27,57
	1,4-diamino-benzol (gemäß	·	a= +27,27
	Beispiel 2)		b= + 3,22
9	N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-	violett	L= +26,45
	2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diamino-		a= +24,53
be	enzol (gemäß Beispiel 3)		b= + 1,06
10	4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-	rubinrot	L= +25,63
amino]-phenol (gemäß Beispiel 4)			a= +41,77
i			b= +16,83
11	4-Nitro-7-phenoxy-2,1,3-benzoxa-	gelb	L= +78,24
	diazol (gemäß Beispiel 5)		a= - 1,66
			b= +51,02
12	2 4-Nitro-7-ethoxy-2,1,3-benzoxa-	goldgelb	L= +72,53
	diazol (gemäß Beispiel 6)		a= +6,95
L	·		b= +90,12

19

Beispiele 13 bis 15: Haarfärbemittel in Cremeform

2,5 mmol	Farbstoff der Formel (I) gemäß Tabelle 2
12 g	. Cetylstearylalkohol
10 g	Laurylethersulfat, 28-prozentige wässrige Lösung
20 g	Etanol
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Anschließend wird das zusammen mit 95% des Wassers auf 80 °C erhitzte Laurylethersulfat hinzugefügt und die Masse bis zur Bildung einer Creme gerührt. Der Farbstoff wird gemeinsam mit dem Ethanol und dem restlichen Wasser bei Raumtemperatur hinzugegeben und der pH-Wert durch Zugabe von Ammoniak auf 9.5 eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge der Haarfärbecreme auf gebleichte Haare aufgetragen wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, nochmals mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Beispiel Nr./Farbstoff der Formel (I)	Färbung	L*a*b*-
		Farbmeßwerte
13 7-Nitro-4-(N-phenyl-amino)-2,1,3-	leuchtend	L= +59,10
benzoxadiazol (gemäß	orange	a= +42,70
Beispiel 1)		b= +66,60
14 N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-	violett	L= +24,30
1,4-diamino-benzol (gemäß		a= +25,40
Beispiel 2)		b= + 2,10
15 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-	rubinrot	L= +23,40
amino]-phenol (gemäß Beispiel 4)		a= +37,50
		b= +13,30

Beispiele 16 bis 17: Haarfärbemittel in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid

5,0 mmol	Farbstoff der Formel (I) gemäß Tabelle 3
10,0 g	Laurylethersulfat (28prozentige wässrige Lösung)
7.8 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
0,3 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
9,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

4 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 4 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Der pH-Wert der Mischung beträgt 9,6.

Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Büffelhaare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült und getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Beispiel Nr./Farbstoff der Formel (I)	Färbung	L*a*b*- Farbmeßwerte
16 N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)- 1,4-diamino-benzol (gemäß Beispiel 2)	violett	L= +26,68 a= +29,24 b= + 1,18
17 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-amino]-phenol (gemäß Beispiel 4)	rubinrot	L= +26,70 a= +44,30 b= +18,31

Die in den vorliegenden Beispielen ermittelten L*a*b*-Farbmeßwerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt. Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

Patentansprüche

1. Verwendung von 4-Nitro-benzo-2,1,3-oxadiazol-Derivaten der allgemeinen Formel (I) als Farbstoff in Färbemitteln für Keratinfasern

wobei in Formel (I) gilt:

X ist gleich Sauerstoff, Schwefel oder NR^a, mit R^a gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe, einer Mono(C1-C4)alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe;

R1 und R2 können gleich oder verschieden sein und stellen unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C1-C4)-Alkylgruppe, eine (C1-C4)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe oder eine NRbc-Gruppe dar, wobei die Reste Rb und Rc gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C1-C4)-Alkyl-gruppe, einen gegebenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus oder eine (C1-C4)-Alkancarbonylgruppe darstellen, oder Rb und Rc gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen heterozyklischen (C3-C6)- Rest bilden; Q ist gleich Wasserstoff, einem aliphatischen Rest, einem aromatischen isozyklischen Rest oder einem aromatischen heterozyklischen Rest.

- 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) gilt: Q gleich Methyl, Ethyl, Phenyl, Biphenyl, C_6H_4R3 , C_6H_3R3R4 oder $C_6H_2R3R4R5$, wobei R3, R4 und R5 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich F, Cl, Br, J, CN, NO_2 , CF_3 , (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Monohydroxy- (C_1-C_4) -alkyl, Polyhydroxy- (C_2-C_4) -alkyl, Mono(C1-C4)alkoxy-(C1-C4)alkyl, (C_1-C_4) -Alkylthio, Hydroxy, NR^dR^e , CHO, CORf, COOH, COORg, CONHRh oder NHCORi sind, mit Rd und Re unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe oder einem gegebenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus, und R^f , R^g , R^h , und R^i unabhängig voneinander gleich einer (C_1-C_4) -Alkylgruppe oder einem gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus.
- 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) gilt: X ist gleich Sauerstoff oder NR^a, mit

 R^a gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe oder einer Mono-(C1-C4)-alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe;

 R1= R2 = Wasserstoff; Q ist gleich Methyl, Ethyl, Phenyl, Biphenyl,

 C₆H₄R3, C₆H₃R3R4 oder C₆H₂R3R4R5, wobei R3, R4 und R5 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich F, Cl, Br, J,

 CN, NO₂, CF₃, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Monohydroxy-(C₁-C₄)-alkyl,

 Polyhydroxy-(C₂-C₄)-alkyl, Mono(C1-C4)alkoxy-(C1-C4)alkyl,

 (C₁-C₄)Alkylthio, Hydroxy, NR^dR^a, CHO, COR^f, COOH, COOR^g, CONHR^h

 oder NHCORⁱ sind, mit R^d und R^a unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkyl-

gruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe oder einem gegebenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus, und R^f, R^g, R^h, und R^f unabhängig-voneinander-gleich-einer-(C₁-C₄)-Alkylgruppe-oder-einem—gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus 4-Amino-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-N,N-Dimethylamino-7-nitro-2,1,3benzoxadiazol; 4-Nitro-7-methoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-ethoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-phenoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-(4'-nitro-phenoxy)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-(2',4',6'-trimethylphenoxy)-2,1,3-benzoxadiazol: 7-Nitro-4-(N-phenylamino)-2,1,3benzoxadiazol; 4-(N-(1-Naphthalenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-chloro-phenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Fluorophenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-(4'-nitrophenyl) amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-(3'-nitrophenyl)amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(2',4'-Dinitrophenyl)amino)-7-nitro-2,1,3benzoxadiazol; 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]benzonitrile; 4-(N-(4'-Methylphenyl)-amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol: 4-(N-(2'-Methylphenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methoxyphenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 4-[(7-Nitro-2,1,3benzoxadiazol-4-yl)amino]-3-chloro-5-nitro-phenol; 3-[(7-nitro-2,1,3benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 2-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4yl)amino]-phenol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol; N,N-Dimethyl-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4- diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(1'-hydroxy-ethyl)-1,4-

25

diaminobenzol: N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-methoxymethyl)-1,4-diaminobenzol; N,N-Di(2'-hydroxyethyl)-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-nitro-1,4-diaminobenzol; 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4vI)amino]-benzosäure- methylester; 4-Nitro-7-(phenylthio)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(4'-Chlorophenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(3'-Chlorophenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(4'-Bromophenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(4'-Methyl-phenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(3'-Methoxy-phenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-[(4'-nitrophenyl)thio]-2,1,3-benzoxa-diazol; 2-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)thio]-benzosäure; 5,7-Dinitro-N-phenyl-4-amino-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-[(1,1'-Biphenyl)-4-yl]amino)-5,7-dinitro -2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Chlorophenyl)amino)-5,7-dinitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Bromophenyl)amino)-5,7-dinitro-2,1,3-benz-oxadiazol; 4-(N-(3'-Bromophenyl)amino)-5,7-dinitro -2,1,3-benzoxadiazol; 5,7-Dinitro-4-(N-(4'-nitrophenyl)amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 5,7-Dinitro-4-(N-(3'-nitrophenyl)amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methoxyphenyl)amino)-5,7-dinitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methylphenyl)amino)-5,7dinitro -2,1,3-benzoxadiazol; N'-(5,7-Dinitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-N,Ndimethyl-1,4-diaminobenzol; 3-[(5,7-Dinitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 4-(N-Methyl,N-phenyl-amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol oder 4-(N-Ethyl, N-phenyl-amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol und 4-(N-(2'-hydroxyethyl)-N-[4-di(2'-hydroxyethyl)-2-nitro-phenyl-amino]-7nitro-2,1,3-benzoxadiazol.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus 4-Nitro-7-methoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-ethoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-phenoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-phenyl-amino)-2,1,3benzoxadiazol;

}

- 4-(N-(4'-Methylphenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol;
 4-(N-(4'-Methoxyphenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 2-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol;
 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-3-chloro-5-nitro-phenol;
 N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(1'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol;
 N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-methoxymethyl)-1,4-diaminobenzol;
 N,N-Dimethyl-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol,
 N,N-Di(2'-hydroxyethyl)-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-nitro-1,4-diaminobenzol und 4-(N-(2'-hydroxyethyl)-N-[4-di(2'-hydroxyethyl)-2-nitro-phenyl-amino]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol.
- 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) in dem verwendeten Färbemittel in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent eingesetzt wird.
- 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) zur Färbung von Haaren verwendet wird.
- 8. Kosmetische Zubereitung zur Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivat der allgemeinen Formel (I) enthält,

27

wobei in Formel (I) gilt:

X ist gleich Sauerstoff, Schwefel oder NR^a, mit R^a gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe, einer Mono(C1-C4)alkoxy-(C2-C4)-alkylgruppe;

R1 und R2 können gleich oder verschieden sein und stellen unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C1-C4)-Alkylgruppe, eine (C1-C4)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe oder eine NRbc-Gruppe dar, wobei die Reste Rb und Rc gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C1-C4)-Alkyl-gruppe, einen gegebenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus oder eine (C1-C4)-Alkancarbonylgruppe darstellen, oder Rb und Rc gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen heterozyklischen (C3-C6)- Rest bilden; Q ist gleich Wasserstoff, einem aliphatischen Rest, einem aromatischen lisozyklischen Rest oder einem aromatischen heterozyklischen Rest.

9. Kosmetische Zubereitung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens einen bekannten direktfärbenden Farbstoff aus der Gruppe der anionischen oder kationischen Farbstoffe, der Nitrofarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Anthrachinonfarbstoffe, der Triphenylmethanfarbstoffe oder der Dispersionsfarbstoffe enthält.

- 10. Kosmetische Zubereitung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens ein für kosmetische Mittel-übliches-natürliches-oder-synthetisches-Polymer-beziehungsweise-min-destens ein modifiziertes Polymer natürlichen Ursprungs enthält und in Form eines Tönungsfestigers oder Farbfestigers vorliegt.
- 11. Kosmetische Zubereitung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Oxidationsfarbstoffvorstufen enthält.
- 12. Kosmetische Zubereitung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie vor der Anwendung mit einem Oxidationsmittel vermischt wird.
- 13. Kosmetische Zubereitung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Haarfärbemittel ist.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/13 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 **A61K** Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1 US 5 055 110 A (M. LIM ET AL.) Α 8 October 1991 (1991-10-08) claims 1-13 US 4 620 850 A (H. BACHMANN ET AL.) 1 4 November 1986 (1986-11-04) column 1, line 65 -column 2, line 36; claims 1-3 DD 228 900 A (M. LÜTHER UNIVERSITÄT) 1,4,5 Α 23 October 1985 (1985-10-23) claim 1 DE 277 678 C (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN 1,4 Α DER DDR) page 2, line 1 - line 4; claim 1 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention citation or other special reason (as specified) cannol be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 6 December 2001 14/12/2001

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willekens, G

ategory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	-	Relevant to claim No.
	(1)		
	WO 01 47485 A (HENKEL) 5 July 2001 (2001-07-05) claims 1-13		1
		-	
•	•		



PCT/EP 01/07497

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5055110	Α	08-10-1991	AT	151759 T	15-05-1997
			AU	648528 B2	28-04-1994
			AU	6902191 A	13-06-1991
			BR	9007862 A	15-09-1992
			CA	2011642 A1	22-05-1991
			CA	2070130 A1	02-12-1993
			DE	69030511 D1	22-05-1997
			DE	69030511 T2	02-01-1998
			EP	0592396 A1	20-04-1994
			ES	2101738 T3	16-07-1997
			FI	922324 A	21-05-1992
			HU	63397 A2	30-08-1993
			ΙE	904218 A1	22-05-1991
			JP	5503091 T	27-05-1993
			NO	922024 A	17-07-1992
			PL	287880 A1	24-08-1992
			WO	9107394 A1	30-05-1991
			US	5118323 A	02-06-1992
	6		ZA	9009310 A	31-07-1991
US 4620850	A	04-11-1986	DE	2939304 A1	16-04-1981
		~	BR	8008827 A	30-06-1981
		ناء ماستان مستنادي	DE	3063690 D1	14-07-1983
			WO	8100811 A1	02-04-1981
			EP	0026474 A1	08-04-1981
			JP	56501244 T	03-09-1981
DD 228900	Α	23-10-1985	DD	228900 A1	23-10-1985
DE 277678	С		NONE		
WO 0147485	A	05-07-2001	DE	19962880 A1	28-06-2001
			AU	2011401 A	09-07-2001
			WO	0147485 A1	05-07-2001

THIS PAGE BLANK (USPTU)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) o der nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchiene aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowieit erfordertich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 055 110 A (M. LIM ET AL.) 8. Oktober 1991 (1991-10-08) Ansprüche 1-13	1
A	US 4 620 850 A (H. BACHMANN ET AL.) 4. November 1986 (1986-11-04) Spalte 1, Zeile 65 -Spalte 2, Zeile 36; Ansprüche 1-3	1
A	DD 228 900 A (M. LÜTHER UNIVERSITÄT) 23. Oktober 1985 (1985-10-23) Anspruch 1	1,4,5
A	DE 277 678 C (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 4; Anspruch 1 -/	1,4

 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älleres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6. De zember 2001 	 *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Willekens, G

C (Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	P 01/0/49/	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
E	WO 01 47485 A (HENKEL) 5. Juli 2001 (2001-07-05) Ansprüche 1-13	1	
	_		

INTÈRNATION ER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 01/07497

					·	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 5055110	A	08-10-1991	AT	151759 T	. 15-05-1997	
			AU	648528 B2	28-04-1994	
			AU	6902191 A	13-06-1991	
			BR	9007862 A	15-09-1992	
			CA	2011642 A1	22-05-1991	
			CA	2070130 A1	02-12-1993	
			DE	69030511 D1	22-05-1997	
			DE	69030511 T2	02-01-1998	
			EP	0592396 A1	20-04-1994	
			ES	2101738 T3	16-07-1997	
			FI	922324 A	21-05-1992	
			HU	63397 A2	30-08-1993	
			ΙE	904218 A1	22-05-1991	
			JP	5503091 T	27-05-1993	
			NO	922024 A	17-07-1992	
			PL.	287880 A1	24-08-1992	
			WO	9107394 A1	30-05-1991	
			US	5118323 A	02-06-1992	
			ZA	9009310 A	31-07-1991	
US 4620850	Α	04-11-1986	DE	2939304 A1	16-04-1981	
			BR	8008827 A	30-06-1981	
			DE	3063690 D1	14-07-1983	
			WO	8100811 A1	02-04-1981	
			ΕP	0026474 A1	08-04-1981	
			JP	56501244 T	03-09-1981	
DD 228900	A	23-10-1985	DD	228900 A1	23-10-1985	
DE 277678	С		KEINE			
WO 0147485	Α	05-07-2001	DE	19962880 A1	28-06-2001	
0117 100	••		ĀŪ -	2011401 A	09-07-2001	
			WO	0147485 A1	05-07-2001	

THIS PAGE BLANK (USPTO)